

Attorney Docket No.: 990630/HG

IN THE UNITED STATES PATENT
AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Toshiya KITAMURA
Serial Number : 09/413,984
Filed : 7 Oct 1999
Art Unit : 1745

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on the date noted below.

Attorney: Herbert Goodman
Dated: November 15, 1999

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Enclosed are Certified Copy(ies); priority is claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filing Date</u>
JAPAN	285735/1998	October 7 1998

Respectfully submitted,

Herbert Goodman
Reg.No.

Frishauf, Holtz, Goodman
Langer & Chick, P.C.
767 Third Avenue - 25th Fl.
New York, N.Y. 10017-2023
TEL: (212) 319-4900
FAX: (212) 319-5101
HG/pob

RECEIVED
NOV 19 1999
TC 1700 MAIL ROOM

07A4 1745

ETD 11/2/00

#2

5/1109/413,984
ext unit 1745

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月 7日

出 願 番 号

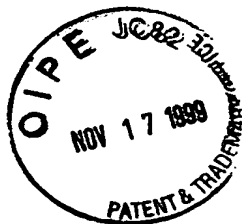
Application Number:

平成10年特許願第285735号

出 願 人

Applicant (s):

同和鉱業株式会社

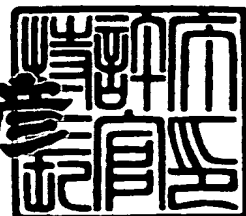


RECEIVED
NOV 19 1999
TC 1700 MAIL ROOM

1999年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3075679

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-D1-406

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/42

【発明の名称】 アルカリ電池用負極活物質およびその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社
社内

【氏名】 北村 利哉

【特許出願人】

【識別番号】 000224798

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号

【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代表者】 原田 謙三

【代理人】

【識別番号】 100075214

【住所又は居所】 東京都中央区銀座 1 丁目 18 番 6 号共同ビル（銀座）
703

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸岡政彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 060392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001415

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ電池用負極活物質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電池用亜鉛合金粉末に、常温常圧下で酸化物として 3 価の価数が化学的に安定とされる金属を添加配合した配合物からなることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質。

【請求項 2】 電池用亜鉛合金粉末に対し、常温常圧下で酸化物として 3 価の価数が化学的に安定とされる金属を、電池用亜鉛合金粉末の重量基準で 50～1000ppm 混合した配合物からなることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質。

【請求項 3】 前記常温常圧下で酸化物として 3 価の価数が化学的に安定とされる金属が Bi または In である請求項 1 または 2 に記載のアルカリ電池用負極活物質。

【請求項 4】 前記金属が平均粒径 100 μ m 以下の金属粉末である請求項 1～3 のいずれかに記載のアルカリ電池用負極活物質。

【請求項 5】 電池用亜鉛合金粉末に、前記の金属粉を乾式混合してなる、ガス発生が少ないアルカリ電池用負極活物質。

【請求項 6】 電池用亜鉛合金粉末に、常温常圧下で酸化物として 3 価の価数が化学的に安定とされる金属を添加配合した配合物からなることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 7】 電池用亜鉛合金粉末に対し、常温常圧下で酸化物として 3 価の価数が化学的に安定とされる金属を、電池用亜鉛合金粉末の重量基準で 50～1000ppm 混合することを特徴とするアルカリ電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 8】 前記常温常圧下で酸化物として 3 価の価数が化学的に安定とされる金属が Bi または In である請求項 6 または 7 に記載のアルカリ電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 9】 前記金属が平均粒径 100 μ m 以下の金属粉末である請求項 6～8 のいずれかに記載のアルカリ電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 10】 電池用亜鉛合金粉末に、前記の金属粉を乾式混合することからなる、ガス発生が少ないアルカリ電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ電池に使用される負極活物質に関し、詳しくは亜鉛を主成分とする合金化亜鉛粉に常温常圧下で酸化物として3価の価数が化学的に安定とされる金属を混合する事をもってなる、ガス発生が少ない電池用負極活物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

電池用負極活物質として亜鉛は、水溶液系で電池用負極として使用した場合に適当な電位を有し、かつ安価である事から好んで使用されてきたが、亜鉛の腐食電位が水の分解電位より卑であるために、電解液と接触した時に亜鉛腐食と水の分解が起こり水素ガスが発生する。この水素ガスの発生は、負極材としての亜鉛の電池容量を減じるばかりではなく、密閉型電池に使用した場合には電池内圧が上昇し、電解液の漏れや最悪の場合は破裂するといった問題があった。

【0003】

従来、水素ガス発生抑制には、亜鉛の合金化、亜鉛粒子の表面処理、電解液の組成、電解液への腐食抑制剤（インヒビター）の添加によって行われてきた。すなわち、亜鉛の合金化としては、水素過電圧の低いAl、Bi、In、Ga、Sn、Pb等を数成分含む亜鉛合金が主として使用されて、これら合金化元素の組成比をガス発生量に対し最適化する事によって行われてきた。しかしこれら合金化組成の最適化によってもいまだ充分と言えないのが現状である。

【0004】

また、亜鉛の無機系腐食抑制剤としては酸化インジウム、水酸化インジウム等のインジウム化合物や酸化ビスマス、水酸化ビスマス等のビスマス化合物を電解液ゲル中に添加する方法も提案されているが、安定した効果があるとは言い難く、電解液ゲル中に亜鉛粉と添加物質を同時混合する必要があり固液混合作業が繁雑である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように水素ガス発生の抑制には亜鉛の合金化その他の対策が行われているが、いずれも十分安定した効果が得られているとは言い難い。本発明の目的は、電解液に接触した時の亜鉛からの水素ガス発生を低減させた、アルカリ電池用負極活物質およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するために鋭意研究を行った結果、合金化亜鉛粉に3価金属粉を乾式混合法によって添加すること、詳しくはBi、Inの何れかの金属粉を好ましくは合金化亜鉛粉の重量基準で50~1000(ppm)の範囲内で、従来の電池用合金化亜鉛粉に乾式混合することによって、従来の電池用合金化亜鉛粉を、容易に水素ガス発生の少ない電池粉へと大幅に特性改善できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は第1に、電池用亜鉛合金粉末に、常温常圧下で酸化物として3価の価数が化学的に安定とされる金属を添加配合した配合物からなることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質；第2に、電池用亜鉛合金粉末に対し常温常圧下で酸化物として3価の価数が化学的に安定とされる金属を、電池用亜鉛合金粉末の重量基準で50~1000ppm 混合した配合物からなることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質；第3に、前記常温常圧下で酸化物として3価の価数が化学的に安定とされる金属がBiまたはInである前記第1または2に記載のアルカリ電池用負極活物質；第4に、前記金属が平均粒径100 μ m以下の金属粉末である前記第1~3のいずれかに記載のアルカリ電池用負極活物質；第5に、電池用亜鉛合金粉末に、前記の金属粉を乾式混合してなる、ガス発生の少ないアルカリ電池用負極活物質；第6に、電池用亜鉛合金粉末に、常温常圧下で酸化物として3価の価数が化学的に安定とされる金属を添加配合した配合物からなることを特徴とするアルカリ電池用負極活物質の製造方法；第7に、電池用亜鉛合金粉末に対し、常温常圧下で酸化物として3価の価数が化学的に安定とされる金属を、電池用亜鉛合金粉末の重量基準で50~1000ppm 混合することを特徴とするアルカリ電池用負極活物質の製造方法；第8に、前記常温常圧下で酸化物として3価の価数が

化学的に安定とされる金属がBiまたはInである前記第6または7に記載のアルカリ電池用負極活物質の製造方法；第9に、前記金属が平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の金属粉末である前記第6～8のいずれかに記載のアルカリ電池用負極活物質の製造方法；第10に、電池用亜鉛合金粉末に、前記の金属粉を乾式混合することからなる、ガス発生の少ないアルカリ電池用負極活物質の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

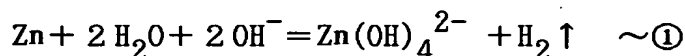
本発明の3価金属混合亜鉛粉は、従来の合金化亜鉛粉にBi、In等の3価金属粉（粒径： $100\mu\text{m}$ アンダー粉）を乾式混合する事によって、水素発生が少ない電池用亜鉛粉を容易に得る事ができる。

すなわち、これら金属粉を混合する事で、合金化では達成し得なかった非常にガス発生の少ない負極活物質を得る事が出来る。さらには、この3価金属混合亜鉛粉をアルカリ電池用負極材として使用する事により、保存性、貯蔵性、安全性に優れたアルカリ電池を提供する事が可能となる。

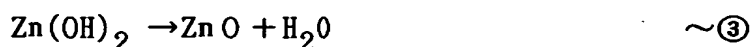
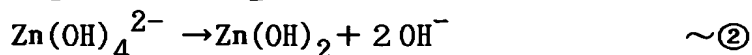
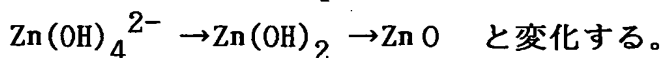
亜鉛粉への3価金属粉混合による水素ガス発生抑制のメカニズムは、現在のところ明らかではないが、以下のように推測される。

【0008】

一般に水素ガス発生の反応は以下の様であるとされている



①式で生成した $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ イオンはその濃縮と共に以下の反応が進み



【0009】

このようにして生成した皮膜は、

亜鉛側から電解液側に向かって $\text{Zn}/\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の組成を示す。

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 皮膜は多孔質状沈殿皮膜なので、耐食皮膜としては本質的にZnOが重要な役割をはたす。実際には電解液に接触した時点で非常に薄いZnO皮膜が生成

していると考えられ、①のガス発生反応はZnO皮膜の亀裂部分でZn露出していない場合、皮膜を通して電解液表面まで移動してきたZnとの反応によって進行する。

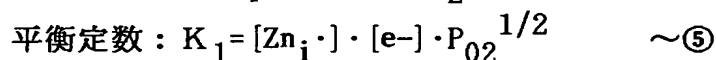
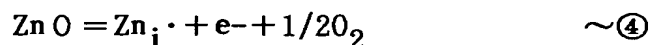
【0010】

ZnOは $Zn_{1+\delta}O$ で表わされるZn過剰型の不定比組成化合物で、過剰のZnは格子間イオンとして存在する。

この格子間イオンの量が多いほどZnO皮膜内を移動し電解液表面まで到達するZnが多く、①式のガス発生が多くなる事を示す。

格子間亜鉛イオン： $Zn_i\cdot$ は以下の反応で示される反応によって生成する。

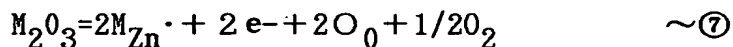
【0011】



ここでは $P_{O_2} = \text{一定}$ と考えられるので⑤式は以下のように書き換えられる



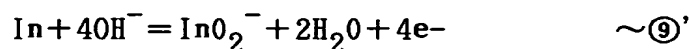
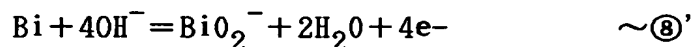
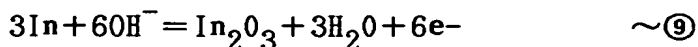
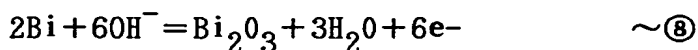
ここでZnOのZnサイトの一部を3価のイオン M^{3+} で置換すると



【0012】

⑦式により電子： e^- が供給されるので、⑥式より④反応は左に進み格子間亜鉛イオン： $Zn_i\cdot$ は減少する。皮膜内を移動するイオン種は、この格子間亜鉛イオン： $Zn_i\cdot$ なので、 $Zn_i\cdot$ の減少は電解液表面まで移動するZnの減少を招き、結果として①式の亜鉛腐食反応（＝水素ガス発生反応）は抑制される。

本発明で示されるBi、Inは高アルカリ性電解液中では以下の反応に従い3価の酸化物またはイオンとなり、イオン化したこれら化学種がZnO皮膜に溶解し、置換固溶する。（参考文献：M.Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" NACE(1974)）



また、⑦式により電子： e^- が供給されるので、酸化皮膜の電気伝導度が増加する。

【0013】

電解液と亜鉛の接触時のZnO生成過程で、ZnO皮膜中にBi、Inといった3価のイオンが取り込まれると、水素ガス発生が減少し皮膜の電気伝導度が増加する。

ZnO生成過程で、ZnO皮膜中にBi、Inが効果的に固溶するには、Zn粉表面にこれら粉末が適当量効果的に分散される必要がある。

そのためには、混合金属の平均粒径は $100\mu\text{m}$ 以下である必要があり、添加量としては電池用亜鉛合金粉末に対し重量基準で50～1000(ppm)の範囲内で添加することが好ましい。添加量を50ppm未満とすると添加の効果が現われない、一方添加量が1000ppmを超えると、電池容量が低下するばかりでなく添加量増加の効果が現れなくなる。

以下実施例と比較例によって本発明を具体的に示すが、本発明に用いた合金化亜鉛粉組成および混合金属粉は以下の例で使用されるものに限定されるものではない。

【0014】

【比較例1】

合金化亜鉛組成 Bi:89ppm、Al:31.1ppm、In:516ppm、残部Zn、粒度：75～850 μm の合金化亜鉛粉をアトマイズ法により作成した。

この合金化亜鉛粉末に酸化亜鉛を飽和した40%—KOH 電解液を加え60℃で保温し、3日目のガス発生量をもってガス発生量を計算した(単位は $\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$)。上記 試料5点に関しガス発生測定を行った結果、平均18.32($\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$) 標準偏差1.586($\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$)であった。

【0015】

【実施例1】

比較例1の合金化亜鉛粉に埼玉同和ハイテック(株)製ビスマスパウダー(純度99%up,粒度100 μm アンダー)を亜鉛粉に対し重量基準で各50,100,300,500,1000ppm混合し、比較例1同様のガス発生試験を行った。結果を表1に示す。尚、図1は表1をグラフにしたものである。以上より、金属ビスマス混合はガス発生

に効果があり、特に混合量500(ppm)以上でガス発生が少なくなる事が確認された。

【0016】

【表1】

(μ l/g·day)

	金属Bi粉添加量 (ppm)				
	50	100	300	500	1000
No.1	16.52	16.34	14.61	9.99	10.31
No.2	14.37	14.80	14.49	7.73	4.67
No.3	17.53	15.81	14.73	8.21	8.90
No.4	15.38	15.02	15.90	9.34	11.94
No.5	14.50	14.3	11.07	6.93	9.77
平均	15.66	15.25	14.16	8.44	9.12
標準偏差	1.353	0.815	1.817	1.230	2.722

【0017】

【比較例2】

合金化亜鉛組成 Bi: 89ppm、Al: 32.8ppm、In: 520ppm、残部Zn、粒度: 75~850 μ mの合金化亜鉛粉をアトマイズ法により作成した。

上記試料5点に関し、比較例1同様のガス発生測定を行った結果、平均23.53(μ l/g·day)標準偏差1.682(μ l/g·day)であった。

【0018】

【実施例2】

比較例2の合金化亜鉛粉に(株)高純度化学研究所製金属インジウム(純度99%up, 粒度100 μ mアンダー)を亜鉛粉に対し重量基準で各50、100、300、500、100

0(ppm) 混合し、比較例 2 同様のガス発生試験を行った。結果を表 2 に示す。図 2 は表 2 をグラフにしたものである。以上より、金属インジウム混合はその添加量増加とともに緩やかに減少し、ガス発生に対する効果が認められた。

【0019】

【表 2】

(μ l/g·day)

	金属 Bi 粉添加量 (ppm)				
	50	100	300	500	1000
No. 1	22.67	20.00	22.67	19.33	21.33
No. 2	22.00	22.67	21.33	22.87	18.82
No. 3	22.00	22.72	18.00	20.00	20.33
No. 4	22.00	22.67	23.33	20.09	20.67
No. 5	22.45	20.01	19.45	20.03	19.21
平均	22.22	21.61	20.96	20.46	20.07
標準偏差	0.335	1.344	2.372	1.569	1.063

【0020】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のアルカリ電池用負極活物質は従来の合金化亜鉛粉に Bi、In 等の 3 価金属粉を乾式混合することにより容易に水素発生が少ない電池用亜鉛粉が得られ、従来の合金化では達成できなかったガス発生量を減少でき、さらには保存性や貯蔵性、安全性に優れたアルカリ電池の提供を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明実施例において、合金化亜鉛粉に添加された金属 Bi 粉の量とガス発生量の関係を示すグラフである。

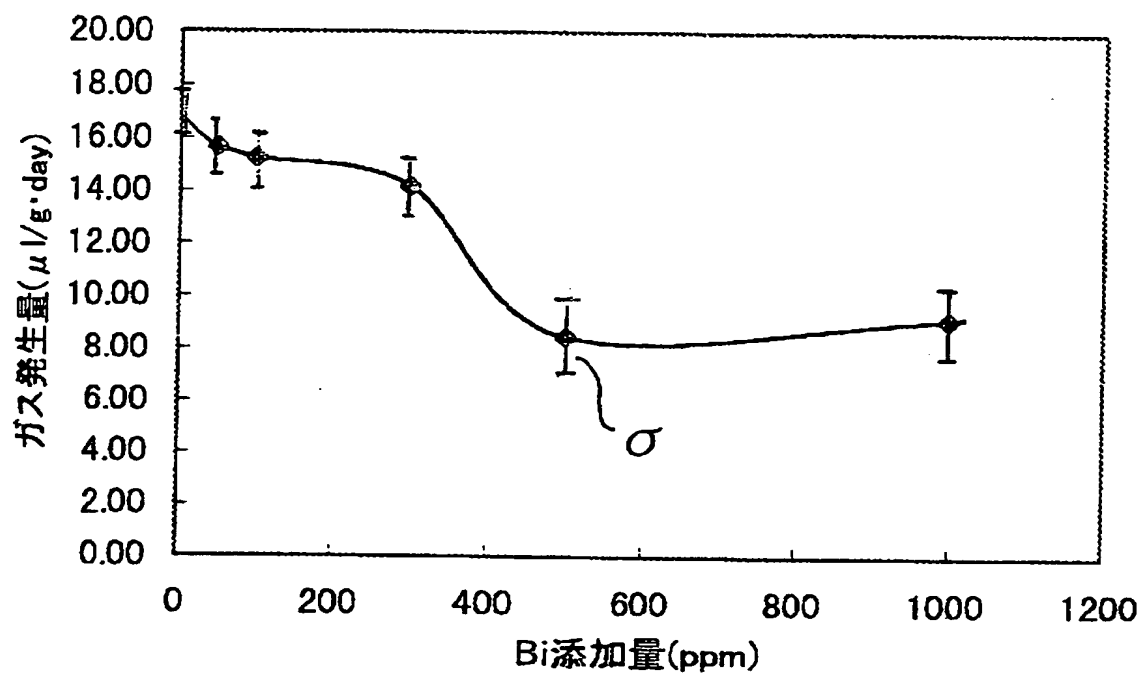
【図 2】

本発明実施例において、合金化亜鉛粉に添加された金属 In 粉の量とガス発生量の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

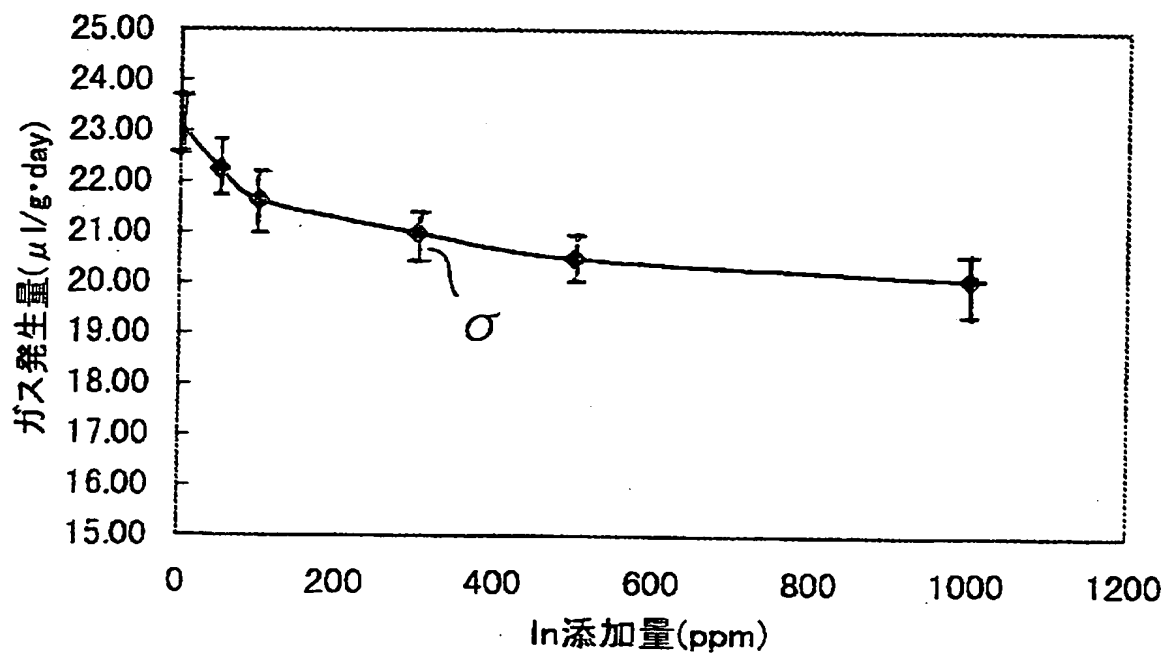
【図 1】

金属Bi混合効果



【図 2】

金属In混合効果



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解液に接触したときの亜鉛からの水素ガス発生を抑制するため、亜鉛を合金化した従来の負極活物質よりも優れてガス発生量の少ないアルカリ電池用負極活物質およびその製造方法の提供。

【解決手段】 従来の電池用合金化亜鉛粉に、3価金属粉例えばBi、Inの何れかの金属粉を好ましくは50～1000ppm の範囲内で乾式混合することによって、従来の電池用合金化亜鉛粉を容易に水素ガス発生量の少ない電池粉に特性改善することができる。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成10年10月 7日

【特許出願人】

【識別番号】 000224798

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100075214

【住所又は居所】 東京都中央区銀座1丁目18番6号 共同ビル（銀座）703号 丸岡国際特許事務所

【氏名又は名称】 丸岡 政彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000224798]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

氏 名 同和鉱業株式会社